

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)

PCT

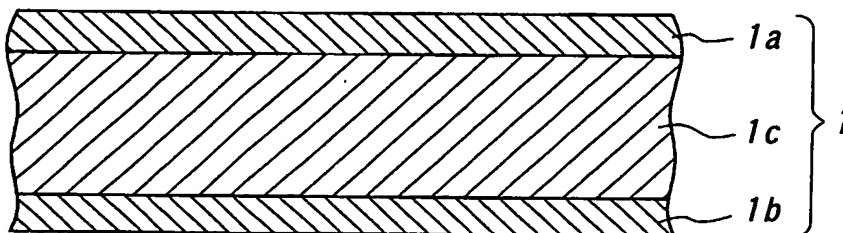
(10) 国際公開番号
WO 2004/005773 A1

- (51) 国際特許分類⁷: F16J 15/10, 15/12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/005547
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 30 日 (30.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願2002-196714 2002 年 7 月 5 日 (05.07.2002) JP
 特願2002-196827 2002 年 7 月 5 日 (05.07.2002) JP
 特願2002-196972 2002 年 7 月 5 日 (05.07.2002) JP
 特願2002-196980 2002 年 7 月 5 日 (05.07.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本リークレス工業株式会社 (NIPPON LEAKLESS INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都港区西新橋2丁目3番8号 Tokyo (JP). 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒107-8556 東京都港区南青山2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 および
 (72) 発明者: 村上 康則 (MURAKAMI, Yasunori) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 田畑 勝宗 (TABATA, Masamune) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 浜田 義明 (HAMADA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒336-0931 埼玉県さいたま市原山2丁目24番17号 日本リークレス工業株式会社内 Saitama (JP). 秋吉 浩二 (AKIYOSHI, Koji) [JP/JP]; 〒336-0931 埼玉県さいたま市原山2丁目24番17号 日本リークレス工業株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 霞山ビルディング Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, US.

[続葉有]

(54) Title: GASKET MATERIAL

(54) 発明の名称: ガスケット素材



(57) Abstract: A gasket material which is comprised of a joint sheet (1) prepared from raw materials obtained by mixing a rubber, a reinforcing fiber and a filler by a method involving kneading, pressuring, laminating and vulcanizing, and having a surface layer (1a), a back layer (1b) and an intermediate layer (1c), the layers being different from one another with respect to a reinforcing fiber or a filler, characterized in that the reinforcing fiber comprises an organic fiber and/or an inorganic fiber containing no asbestos and has a fibril (fine fiber) form, and the filler comprises an inorganic filler in a needle form in an amount of 10 to 45 wt %. The gasket material comprised of the joint sheet (1) can provide a gasket being free from cracking or breaking owing to the fletting thereof.

(57) 要約: ゴムと補強繊維と充填材とを混合した原料を混練しつつ加圧積層するとともに加硫して形成した、補強繊維や充填材の配合が互いに異なる表層(1a)と裏層(1b)と中間層(1c)との三層を具えるジョイントシート(1)からなるガスケット素材において、前記補強繊維が有機繊維と非石棉系無機繊維との一方または両方からなるフィブリル状(微細繊維状)のものであり、前記充填材の少なくとも一部が10重量%以上で45重量%以下の針状無機充填材であることを特徴とするガスケット素材である。これにより、ジョイントシート(1)を素材としたガスケットのフレットングによる亀裂折損を防止することができる。



WO 2004/005773 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

ガスケット素材

技術分野

この発明は、車両等に搭載されるエンジンや変速機等に用いられるガスケットの素材に関し、特に、ゴムと補強繊維と充填材とを混合した原料を混練しつつ加圧積層するとともに加硫して形成したジョイントシートからなるガスケット素材およびそのジョイントシートを用いたガスケット素材に関するものである。

背景技術

従来、車両等に搭載されるエンジンの周辺用のガスケットの素材としては、補強繊維としてのアスベストをニトリルゴムとフェノール樹脂等で固めて積層状にしたいわゆるアスベストジョイントシートが用いられていたが、昨今のアスベストの規制から、本願出願人等は、例えば1992年5月社団法人自動車技術会発行の学術講演会前刷集に本願出願人等が発表した論文「ノンアスベストガスケットの開発」に記したように、アスベストを使用せずに他の強化繊維を使用したジョイントシートの実用化を検討している。

ところで、例えば図14に示す如き、エンジンと組み合わされた変速機のハウジングHとそこにボルトBで固定されるカバーCとの間のガスケット挿入部のように、エンジンの運転と停止との繰り返し等により温度変化が大きくなる構造体にガスケットGを用いた場合、その温度変化の繰り返しに起因してハウジングHおよびカバーCとガスケットGとの接合面間に、図15に矢印Fで示すように、繰り返し相対変位（フレッティング）が生じる。また、近年の軽量化の要請により、ハウジングHやカバーC等の構造体の低剛性化が進んでいるため、カバーC等に加わる外力によってもフレッティングが生ずる。

一方、補強繊維がアスベストの場合を含めて従来のジョイントシートは抗張力が低く、特に、一般的に使用される0.5mmの厚さのものでは、抗張力が40MPaを超えるものは開発されていない。このため、従来のジョイントシートを素材としたガスケットをエンジンの周辺の変速機等に用いると、図15に矢印Fで示すように、上記フレットングによってガスケットGが本来の位置からずれて、最悪の場合は亀裂折損に至り、シール媒体の漏れが発生してしまうという問題があった。

そこで、本願出願人は、構造体の締結ボルトの本数の追加やボルトの締付け軸力の増加やカバー等の剛性の向上により締結面圧を増加させたり構造体のガスケット挿入部の合せ面にノックピン等で嵌合構造を設けたりしてフレットング量を低減させることで、ガスケットの亀裂折損を防止することを試みた。

しかしながら、構造体の締結ボルトの本数の追加やボルトの締付け軸力の増加やカバー等の剛性の向上により締結面圧を増加させる方法や、ノックピン等で嵌合構造を設ける方法では、締結構造が複雑化して構造体の価格上昇を招くとともに、部品点数の増加と大型化により構造体の重量の増加を招くという問題があった。

また従来のジョイントシートは、表面と裏面との固着力の差が少ない。このため、従来のジョイントシートを素材としたガスケットをエンジンの周辺の変速機等に用いると、図15に示すように、上記フレットングFによってガスケットGの両面にハウジングHやカバーC等の構造体に対する滑りSが生じ、その際に発生する摩擦力によってガスケットGが本来の位置からずれて、図16および図17に示すようにガスケット挿入部からはみ出す部分Pが生じ、シール性が低下するという問題があった。

そこで、本願出願人は、構造体の締結ボルトの本数の追加やボルトの締付け軸力の増加やカバー等の剛性の向上により締結面圧を増加させることでフレットング量を低減させたり、ガスケットの機械的強度を向上させることでフレット

ングに対する耐力を向上させたり、構造体のガスケット挿入部の合せ面にノックピン等で嵌合構造を設けてフレット量を低減させたり、ガスケットの表面上にグラファイトや二硫化モリブデン等の固体潤滑剤を塗布することで摩擦を低下させてガスケットを位置ずれさせる力を減少させたりすることで、シール性の低下を防止することを試みた。

しかしながら、構造体の締結ボルトの本数の追加やボルトの締付け軸力の増加やカバー等の剛性の向上により締結面圧を増加させる方法では、締結構造が複雑化して構造体の価格上昇を招くとともに部品点数増加と大型化により構造体の重量の増加を招くという問題があり、またガスケットの機械的強度を向上させる方法では、ジョイントシートひいてはガスケットが硬くなって圧縮量が低下し、逆にシール性が悪化する場合があるという問題があった。

さらに、ノックピン等で嵌合構造を設ける方法では、締結構造が複雑化して構造体の価格上昇を招くとともに部品点数増加と大型化により構造体の重量の増加を招くという問題があり、またガスケットの表面上にグラファイトや二硫化モリブデン等の固体潤滑剤を塗布する方法では、固体潤滑剤によってガスケットとカバー等との滑りが大きくなり、フレット量が大きくなって、強度が低いガスケットでは変形の発生をかえって促してしまうという問題があった。

また、補強繊維がアスベストの場合を含めて従来のジョイントシートは上述したように引張強度（抗張力）が低いため、従来のジョイントシートを素材としたガスケットをエンジンの周辺の変速機等に用いると、上記フレットによってガスケットが本来の位置からずれて、面圧低下によりシール媒体の漏れが発生してしまう。

そこで、従来からジョイントシートを高強度化する方法が以下の如く種々検討されているが、何れの方法も充分適切とはいえない。すなわち、補強繊維の組成配合量を増加させて強度向上を図ったり、補強繊維の繊維長を増大させてモノホロジー効果の増大により強度向上を図ったりしているが、これらの方法ではガス

ケットの原料コストの高騰を招くとともにガスケット表面の平滑性悪化によるシール性低下を招くという問題があった。

またジョイントシートの積層形成時のロール圧を高めることでガスケットの密度を高めて強度向上を図ったり、ジョイントシートの積層形成時のホットロールの温度を高めて配合ゴムの加硫温度を上昇させることでジョイントシートの硬化を促進させて強度向上を図ったりしているが、これらの方法では、図18に示すように、ジョイントシートの強度をある程度以上にするとジョイントシートの硬度が高くなり過ぎて繰返し圧縮応力に対するガスケットの耐久性が低下し、最悪の場合はガスケットが座屈疲労すなわち、圧縮破壊による横流れを伴う圧縮永久歪みを生じて、図18に示すようにシール性低下を招くという問題があった。

さらに、ジョイントシートの組成配合においてゴム配合量を減らすことでジョイントシートを硬化させて強度向上を図ったり、ジョイントシートの配合ゴムにおいてNBR系ゴムのアクリロニトリル比率を40%以上に高めることでジョイントシートを硬化させて強度向上を図ったりしているが、これらの方法ではジョイントシートの柔軟性が低下し、面圧が加わった状態でフレットングによりスラスト方向の応力が加わった場合にガスケットが大きなへたり、すなわち板厚減少方向の圧縮永久歪みを生じて、シール性低下を招くという問題があった。

さらに、例えば図20に示す如き、エンジンと組み合わされた変速機のハウジングHとそこにボルトBで固定されるカバーCとの間のガスケット挿入部のように、エンジンの運転と停止とが繰り返されるために温度変化が大きくなる部分にガスケットGを用いた場合、その温度変化に起因してハウジングHおよびカバーCとガスケットGとの接合面間に矢印Dで示すように相対変位が生じる。この一方、ジョイントシートを素材としたガスケットは、ガスケットの表面にゴムが存在するために摩擦抵抗が大きくて滑りにくい。

それゆえ、従来から、ジョイントシートを素材としたガスケットをエンジンの周辺の変速機等に用いると、上記相対変位による摺動によってガスケットの両表

面にフレッティング摩耗箇所Wが生ずるという問題があった。

そこで、かかる摩耗の問題を解決するために、本願出願人は、図21に示すように、表層1aと裏層1bとそれらの間の中間層1cとの三層を具えるジョイントシート1を製板する際に、表層1aの原料中に弗素樹脂や二硫化モリブデンやマイカ等の固体潤滑材を配合して表層1a中にそれらの固体潤滑材1dを分散させたり、ジョイントシート1自体のゴムの配合量を低減させたり、図22に示すように、上記表層1aと裏層1bとそれらの間の中間層1cとの三層構造のジョイントシート1の表層1aの表面上に、グラファイト粉末や二硫化モリブデン粉末等の固体潤滑材をスプレー法等によって塗布して固体潤滑材による低摩擦被膜2を形成したりして、ガスケットGの表面を低摩擦化することで摩耗量を減少させることを試みた。

しかしながら、表層1aの原料中に弗素樹脂や二硫化モリブデンやマイカ等の固体潤滑材を配合して表層1a中にそれら固体潤滑材を分散させる方法では、固体潤滑材の配合量に上限があるため摩擦係数の低減を十分に果たせず、摩耗量の減少が充分でないという問題があり、またジョイントシート1自体のゴムの配合量を低減させる方法では、製板性上の制約から、十分に低い摩擦係数を確保するまでゴム配合量を低下させることはできないという問題があり、そしてグラファイト粉末や二硫化モリブデン粉末等の固体潤滑材を塗布して固体潤滑材による低摩擦被膜2を形成する方法では、図20に示すように、ハウジングHやカバーCの材質やシールする媒体の種類によってはガスケット挿入部に、ガスケットGによる電氣的腐食箇所ECが生ずるという問題があった。

発明の開示

この発明は、上記課題を有利に解決したガスケット素材を提供することを目的とするものであり、第1の観点におけるこの発明のガスケット素材は、ゴムと補強繊維と充填材とを混合した原料を混練しつつ加圧積層するとともに加硫して形

成したジョイントシートからなるガスケット素材において、前記補強繊維が、有機繊維と非石綿系無機繊維との一方または両方からなるフィブリル状のものであり、前記充填材の少なくとも一部が、10重量%以上で45重量%以下の針状無機充填材であることを特徴とするものである。

かかるこの発明のガスケット素材によれば、補強繊維を有機繊維と非石綿系無機繊維（アスベスト以外の無機繊維）との一方または両方からなるフィブリル状（微細繊維状）のものとするとともに、充填材の少なくとも一部を10重量%以上で45重量%以下の針状無機充填材として、その有機繊維と非石綿系無機繊維との一方または両方からなる微細繊維同士の絡まりおよびそれと針状無機充填材との絡まりによって抗張力を高めているから、たとえハウジングやカバー等の構造体にフレTTィングが生じて、ガスケットが本来の位置からずれて亀裂折損が発生するのを防止することができる。

なお、この発明のガスケット素材においては、前記原料は、2重量%以上で26重量%以下のフェノール系老化防止剤を加えられていることが好ましい。2重量%以上で25重量%以下のフェノール系老化防止剤は、ジョイントシートの原料に適度な固着力を与えるので、原料をホットロールとコールドロールとの一対のロールを具えるカレンダーロールのホットロール上に供給して加圧積層することでジョイントシートを形成する際、原料をコールドロールに取られずにホットロール上に安定して積層することができる。

また、この発明のガスケット素材においては、前記フェノール系老化防止剤を加えられた原料の基本組成は、前記補強繊維としての15重量%以上のアラミド繊維と、前記ゴムとしての10重量%以上で30重量%以下のNBRと、前記2重量%以上で26重量%以下のフェノール系老化防止剤と、前記針状無機充填材としての含水マグネシウム珪酸塩と、他の前記充填材としての残部の無機充填材と、からなることが好ましい。かかる組成配合によれば、後述のように、一般的に使用される0.5mmの厚さのジョイントシートで45MPa以上の抗張力を

有するものを得ることができる。

さらに、この発明のガスケット素材においては、前記針状無機充填材は、粒子長径が $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものであることが好ましい。この範囲内の長径の粒子は、原料の成形性が良く、かつジョイントシートの抗張力を十分に高めることができる。

この一方、第2の観点におけるこの発明のガスケット素材は、ゴムと補強繊維と充填材とを混合した原料を混練しつつ加圧積層するとともに加硫して形成した多層構造のジョイントシートからなるガスケット素材において、前記ジョイントシートの両最外層のうちの一方の層を固着性の低い非固着層とするとともに他方の層を固着性の高い固着層としたことを特徴とするものである。

かかるこの発明のガスケット素材によれば、ガスケット素材を構成するジョイントシートの両最外層のうちの一方の層を固着性の低い非固着層とするとともに他方の層を固着性の高い固着層としたから、たとえハウジングやカバー等の構造体にフレットングが生じて、この発明のガスケット素材から形成したガスケットの固着層が構造体にガスケットを固着させてガスケットを本来の位置に維持するとともに、そのガスケットの非固着層が構造体に対する滑りSを小さな摩擦力で生じさせるので、ガスケットが本来の位置からずれてシール性が低下するのを防止することができる。

なお、この発明のガスケット素材においては、前記固着層の固着力は、前記非固着層の固着力の5倍以上であって、かつ 2.5 MPa 以上であることが好ましい。固着層の固着力が、非固着層の固着力の5倍以上でかつ 2.5 MPa 以上であれば、後述のように、フレットングに対してガスケットのシール耐久性が充分得られるからである。

また、この発明のガスケット素材においては、前記固着層の組成配合は、2重量%以上で15重量%以下のクマロンインデン樹脂と、5重量%以上で60重量%以下の炭酸カルシウムと、10重量%以上で25重量%以下のNBRとを合

計 100 重量%以下含むものであることが好ましい。かかる組成配合によれば、後述のように、固着層の固着力が非固着層の固着力の 5 倍以上でかつ 2.5 MPa 以上となって、フレTTィングに対してガスケットのシール耐久性が充分得られるからである。

さらに、第 3 の観点におけるこの発明のガスケット素材は、ゴムと補強繊維と充填材とを混合した原料を混練しつつ加圧積層するとともに加硫して形成したジョイントシートからなるガスケット素材において、前記原料の基本組成が、前記補強繊維としての 20 重量%以上のアラミド繊維と、23 重量%以上で 30 重量%以下の前記ゴムと、前記充填材としての 7 重量%以上で 30 重量%以下の硫酸バリウムと、他の前記充填材としての残部の無機充填材と、からなることを特徴とするものである。

かかるこの発明のガスケット素材によれば、20 重量%以上のアラミド繊維と 7 重量%以上で 30 重量%以下の硫酸バリウムとが、ジョイントシートの柔軟性を高く維持しつつ強度を高めているから、たとえハウジングやカバー等の構造体にフレTTィングが生じて、ガスケットが本来の位置からずれて面圧低下によりシール媒体の漏れが発生するのを防止することができる。

しかも、補強繊維の組成配合量の増加や補強繊維の繊維長の増大により強度向上を図ってはいないので、ガスケットの原料コストを低く維持しうるとともに、ガスケット表面を平滑性にし得てシール性を充分高めることができ、また、ジョイントシートの積層形成時のロール圧の上昇やホットロールの温度上昇により強度向上を図ってはいないので、ジョイントシートの硬度を低く維持し得て、繰返し圧縮応力に対するガスケットの耐久性を確保し、ガスケットの座屈疲労によるシール性低下を防止することができる。

さらに、ジョイントシートの組成配合におけるゴム配合量の減少や NBR 系ゴムのアクリロニトリル比率の上昇により強度向上を図ってはいないので、ジョイントシートの柔軟性を高く維持し得て、面圧付加状態下のフレTTィングによる

スラスト方向の応力に対し、ガスケットの大きなへたりによるシール性低下を防止することができる。

なお、この発明のガスケット素材においては、前記アラミド繊維は比表面積が $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のものであることが好ましい。アラミド繊維のフィブリル度を示す比表面積を $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上とすると、ジョイントシートひいてはそれから形成したガスケットの引張強度および座屈疲労面圧を充分高め得るからである。

また、この発明のガスケット素材においては、前記硫酸バリウムは平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以下のものであることが好ましい。 $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子径の硫酸バリウム粉末を用いると、ジョイントシートひいてはそれから形成したガスケットの座屈疲労面圧が特に高くなるからである。

そして、第4の観点におけるこの発明のガスケット素材は、ゴムと補強繊維と充填材とを混合した原料を混練しつつ加圧積層するとともに加硫して形成したジョイントシートを用いたガスケット素材において、前記ジョイントシートの片面または両面に、ポリテトラフルオロエチレンを含む低摩擦化処理液を塗布して低摩擦被膜を形成したことを特徴とするものである。

かかるこの発明のガスケット素材によれば、ジョイントシートの片面または両面にポリテトラフルオロエチレンを含む低摩擦化処理液を塗布して形成した低摩擦被膜が充分低い摩擦係数の確保を可能にするので、ハウジングHやカバーC等とこの発明のガスケット素材から形成したガスケットGとの接合面間に相対変位が生じて、ジョイントシートを素材としたガスケットGの表面のフレッティング摩耗を防止して、シール性を従来のジョイントシートを素材としたガスケットよりも大幅に高めることができる。

なお、この発明のガスケット素材においては前記低摩擦化処理液は、30重量%以上で85重量%以下のエマルジョンタイプポリテトラフルオロエチレンと、15重量%以上で70重量%以下のレゾールタイプフェノール樹脂とを合計100重量%になるように混合してなるものであることが好ましい。この配合によれば、

摺動サイクル数の増加に関わらず低い摩擦係数を維持することができるとともに、フェノール樹脂で結着されたP T F Eで表面を覆ってジョイントシートの水分の吸収を防止してハウジングHやカバーC等への腐食の発生を防止することができる。

また、この発明のガスケット素材においては前記低摩擦被膜の膜厚は $3\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。膜厚が $3\mu\text{m}$ 以上であれば、例えその被膜が少しずつ磨滅しても長期間に亘って低い摩擦係数を維持することができる。

図面の簡単な説明

図1は、前記第1の観点に基づく、この発明のガスケット素材の実施形態1および、前記第2の観点に基づく、この発明のガスケット素材の実施形態2を示す断面図である。

図2は、上記実施形態1の、ガスケット素材としてのジョイントシートと、従来の非石綿系および石綿系のジョイントシートとの抗張力を対比して示す説明図である。

図3は、上記実施形態2のガスケット素材からなるガスケットのフレットイングに対する作用を示す断面図である。

図4は、前記第3の観点に基づく、この発明のガスケット素材の実施形態3を示す断面図である。

図5は、上記実施形態3のガスケット素材としてのジョイントシートと、既存流通材料のジョイントシートとの引張強度を対比して示す説明図である。

図6は、上記実施形態3のガスケット素材としてのジョイントシートと、既存流通材料のジョイントシートとの座屈疲労面圧を対比して示す説明図である。

図7は、上記実施形態3のガスケット素材としてのジョイントシートと、既存流通材料のジョイントシートとの限界シール圧力を対比して示す説明図である。

図8は、上記実施形態3のジョイントシートについての配合する硫酸バリウム

の粒子径と座屈疲労面圧および限界シール圧力との関係を示す説明図である。

図 9 は、上記実施形態 3 のジョイントシートについての配合するアラミド繊維の比表面積と引張強度および座屈疲労面圧との関係を示す説明図である。

図 10 は、前記第 4 の観点に基づく、この発明のガスケット素材の実施形態 4 を示す断面図である。

図 11 は、上記実施形態 4 のガスケット素材の実施例と比較例とについての摺動試験結果を示す関係線図である。

図 12 は、上記実施形態 4 のガスケット素材の実施例と比較例とについてのカバー固着強度測定結果を示す説明図である。

図 13 は、上記実施形態 4 のガスケット素材の実施例と比較例とについての水分吸湿による重量増加率測定結果を示す説明図である。

図 14 は、変速機のハウジングとカバーとの間に挿入されたガスケットを示す断面図である。

図 15 は、従来のガスケット素材からなるガスケットのフレットィングに対する作用を示す断面図である。

図 16 は、従来のガスケットの位置ずれによるはみ出しを示す断面図である。

図 17 は、従来のガスケットの位置ずれによるはみ出しを示す平面図である。

図 18 は、従来のジョイントシートについての引張強度と座屈疲労面圧との関係を示す説明図である。

図 19 は、従来のジョイントシートについての引張強度と限界シール圧力との関係を示す説明図である。

図 20 は、変速機のハウジングとカバーとの間に挿入されるガスケットを示す断面図である。

図 21 は、ガスケット表面を低摩擦係数化した一例を示す断面図である。

図 22 は、ガスケット表面を低摩擦係数化した他の一例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の実施の形態につき、図面に基づき詳細に説明する。ここに、図1は、上記第1の観点に基づく、この発明のガスケット素材の実施形態1を示す断面図であり、図中符号1は、表層1aと裏層1bとそれらの間の中間層1cとの三層からなる多層構造とした上記実施形態1の、ガスケット素材としてのジョイントシートを示す。

この実施形態1のジョイントシート1は、例えばNBR等のゴムと、例えば有機繊維としてのアラミド繊維やアスベスト以外の無機繊維としてのガラス繊維等をフィブリル化した微細繊維状補強繊維と、針状無機充填材と、例えば硫酸バリウム等の他の充填材とを混合した原料を、ホットロールとコールドロールとの一対のロールを具えるカレンダーロールのホットロール上に供給して、それらのロールで混練しつつ加圧することでホットロール上に積層し、さらにそのホットロールの熱で加硫して硬化させた後ホットロール上から剥ぎ取ることで形成する。そしてその際、補強繊維や充填材の配合を異ならせることで、図1に示すように、表層1aと裏層1bとそれらの間の中間層1cとの三層を形成する（詳細は例えば先の論文「ノンアスベストガスケットの開発」参照）。

ところで、この実施形態1のジョイントシート1においては、上記原料の基本組成は、好ましくは、補強繊維としての15重量%以上のフィブリル化したアラミド繊維と、ゴムとしての10重量%以上で30重量%以下のNBR（ニトリル・ブタジェン・ゴム）と、2重量%以上で25重量%以下のフェノール系老化防止剤と、針状無機充填材としての10重量%以上で45重量%以下の含水マグネシウム珪酸塩と、残部の無機充填材とからなるものとする。

ここで、上記含水マグネシウム珪酸塩には、粒子長径が40 μm 以上で200 μm 以下の針状結晶化物を用いる。この範囲内の長径の針状粒子は、原料の成形性が良く、かつジョイントシートの抗張力を十分に高めることができるからである。

かかる実施形態 1 のジョイントシート 1 によれば、補強繊維をフィブリル（微細繊維）状のものとするとともに、充填材に針状無機充填材を含めて、その微細繊維同士の絡まりおよびその微細繊維と針状無機充填材との絡まりによって抗張力を高めているから、たとえハウジングやカバー等の構造体にフレットングが生じて、ガスケットが本来の位置からずれて亀裂折損が発生するのを防止することができる。

図 2 は、上記実施形態 1 のジョイントシート 1（具体的には後述の実施例 1-1）と従来の非石綿系ジョイントシートと従来の石綿系ジョイントシートとの抗張力を比較して示すものであり、この図から明らかなように、上記実施形態 1 のジョイントシート 1 は従来の非石綿系ジョイントシートおよび石綿系ジョイントシートよりも極めて高い抗張力を有している。

〔実施例〕

以下の表 1 は、上記実施形態 1 において組成配合を種々異ならせた実施例 1-1～実施例 1-3 の何れも板厚 0.5 mm のジョイントシート 1 と、上記実施形態 1 に準ずるが特に針状無機充填材を 0 重量%および 50 重量%とした比較例 1-1、1-2 の何れも板厚 0.5 mm のジョイントシートとを製作し、それらのジョイントシートについて J I S K 6 2 5 1 に規定された条件でそれぞれ引っ張り試験を行って抗張力を調べた結果を示しており、この結果から、比較例 1-1、1-2 は何れも抗張力が 40 MPa を超えなかったが、実施例 1-1～実施例 1-3 は何れも抗張力が 45 MPa 以上であり十分に高い抗張力を有するガスケット素材であることがわかる。

(表 1)

| 組成配合の例 | 組成配合 (重量%) | | | | | 抗張力 (MPa) |
|---------|------------|----|-------------|-----------------|-----------|--------------|
| | アラミド 繊維 | ゴム | 針状無機 充填剤 | フェノール系 老化防止剤 | 無機 充填剤 | |
| 実施例 1-1 | 25 | 26 | 38 | 8 | 残部 | 45 |
| 実施例 1-2 | 25 | 25 | 30 | 12 | 残部 | 47 |
| 実施例 1-3 | 23 | 23 | 17 | 16 | 残部 | 49 |
| 比較例 1-1 | 25 | 25 | 0 | 10 | 残部 | 37 |
| 比較例 1-2 | 25 | 25 | 50 | 0 | 残部 | 30 |

ここで、上記アラミド繊維はフィブリル化した芳香族ポリアミド繊維（パルプタイプ）であり、上記ゴムはNBRであり、上記針状無機充填材は含水マグネシウム珪酸塩の針状結晶化物であり、上記フェノール系老化防止剤はビス、トリス、ポリフェノール系、またはレゾール系のフェノール樹脂であり、上記無機充填材は硫酸バリウム、クレイ等である。

なお、この発明は上述の例に限定されるものでなく、例えばジョイントシートを、上記裏層 1b または表層 1a に対応するいわゆる皿材からなる裏層または表層と、上記中間層 1c に対応するいわゆる中材からなる主層との二層からなる多層構造としても良く、また上記中間層 1c に対応するいわゆる中材のみからなる単層構造としても良い。

次に、図 3 は、前記第 2 の観点に基づく前記実施形態 2 のガスケット素材からなるガスケットのフレットングに対する作用を示す断面図であり、この実施形態 2 のガスケット素材としてのジョイントシート 1 は、図 1 に示すように、表層 1a と裏層 1b とそれらの間の中間層 1c との三層からなる多層構造とされてい

る。

この実施形態2のジョイントシート1は、例えばNBR等のゴムと、アスベスト以外の例えばアラミド繊維やガラス繊維等の補強繊維と、例えば硫酸バリウム等の充填材とを混合した原料を、ホットロールとコールドロールとの一対のロールを具えるカレンダーロールのホットロール上に供給して、それら一対のロールで混練しつつ加圧することでホットロール上に積層し、さらにそのホットロールの熱で加硫して硬化させた後ホットロール上から剥ぎ取ることで形成する。そしてその際、補強繊維や充填材の配合を異ならせることで、図1に示すように、上記表層1aと裏層1bとそれらの間の中間層1cとの三層を形成する。なお、詳細は例えば先の論文「ノンアスベストガスケットの開発」を参照されたい。ちなみに、同論文中第179頁の中材におけるアラミド繊維とガラス繊維とNBRとの配合例を示すFIG. 5の、例えばポイント5の配合は、アラミド繊維概略24重量%、ガラス繊維概略33重量%、NBR概略43重量%である。

ところで、この実施形態2のジョイントシート1においては、ジョイントシート1の両最外層である上記表層1aと裏層1bとのうちの一方の層である表層1aは固着性の低い非固着層とし、他方の層である裏層1bは固着性の高い固着層とする。そして固着層である裏層1bの固着力は、非固着層である表層1aの固着力の5倍以上であって、かつ2.5MPa以上とする。

上述した固着力をもたらすためにこの実施形態2のジョイントシート1においては、裏層1bの組成配合を、2重量%以上で15重量%以下のクマロンインデン樹脂と、5重量%以上で60重量%以下の炭酸カルシウムと、10重量%以上で25重量%以下のNBRとを合計100重量%以下含むものとする。

かかる実施形態2のジョイントシート1によれば、ガスケット素材を構成するジョイントシートの両最外層のうちの一方の層を固着性の低い非固着層とするとともに他方の層を固着性の高い固着層としたから、図2に示すように、たとえハウジングHやカバーC等の構造体にフレットィングFが生じて、このジョイン

トシート 1 から形成したガスケット G の裏層 1 b が構造体の例えばハウジング H にガスケット G を固着させてガスケット G を本来の位置に維持するとともに、そのガスケット G の表層 1 a が構造体の例えばカバー C に対する滑り S を小さな摩擦力で生じさせるので、ガスケット G が本来の位置からずれてシール性が低下するのを防止することができる。

しかもこの実施形態 2 のジョイントシート 1 によれば、裏層 1 b の組成配合を、2 重量%以上で 15 重量%以下のクマロンインデン樹脂と、5 重量%以上で 60 重量%以下の炭酸カルシウムと、10 重量%以上で 25 重量%以下の NBR とを合計 100 重量%以下含むものとして、裏層 1 b の固着力を、表層 1 a の固着力の 5 倍以上であって、かつ 2.5 MPa 以上としたから、フレットィングに対するガスケット G のシール耐久性を充分得ることができる。

〔実施例〕

上記実施形態 2 において表層 1 a と裏層 1 b との組成配合を種々異ならせた以下の実施例 2-1 ~ 実施例 2-6 の何れも板厚 0.5 mm のジョイントシート 1 を製作し、それらのジョイントシート 1 をそれぞれ素材としたガスケットにて、実機変速機のハウジング H とカバー C とを用いてそのガスケット挿入部の合せ面のフレットィング耐久試験を、ボルト 1 本当たり軸力 1 トンでガスケットを締付けてケース温度 80℃ の環境下で変速機の入出力軸間に 100 N・m のトルクの往復回転方向捻り荷重を加えるという条件で 3000 サイクル実施した結果、何れもガスケットの位置ずれ変形の発生がなく優れたシール耐久性を有していた。なお、NBR はニトリル・ブタジェン・ゴム、NR は天然ゴムを示す。

(表 2 : 実施例 2 - 1)

| 固着力の差 | 6. 4 6 (裏面／表面) | | | |
|------------------|----------------|-----|------------|-----|
| ガスケット面 | 表 層 | | 裏 層 | |
| 固着力 (MPa) | 0. 8 5 | | 5. 4 9 | |
| ガスケット組成 (重量%) | N B R | 2 5 | N B R | 2 5 |
| | アラミド繊維 | 1 5 | 炭酸カルシウム粉末 | 3 0 |
| | クレー粉末 | 5 0 | クマロンインデン樹脂 | 1 0 |
| | | | アラミド繊維 | 残部 |

(表 3 : 実施例 2 - 2)

| 固着力の差 | 7. 9 7 (裏面／表面) | | | |
|------------------|----------------|-----|------------|------|
| ガスケット面 | 表 層 | | 裏 層 | |
| 固着力 (MPa) | 0. 3 5 | | 2. 7 9 | |
| ガスケット組成 (重量%) | N B R | 1 2 | N B R | 2 5 |
| | アラミド繊維 | 1 3 | 炭酸カルシウム粉末 | 1 0 |
| | クレー粉末 | 5 0 | シリカ粉末 | 4. 5 |
| | グラファイト粉末 | 2 5 | クマロンインデン樹脂 | 6 |
| | | | アラミド繊維 | 残部 |

(表 4 : 実施例 2 - 3)

| | | | | |
|------------------|----------------|-----|------------|-----|
| 固着力の差 | 8. 1 8 (裏面／表面) | | | |
| ガスケット面 | 表 層 | | 裏 層 | |
| 固着力 (MPa) | 0. 7 1 | | 5. 8 1 | |
| ガスケット組成 (重量%) | N B R | 1 5 | N B R | 2 5 |
| | アラミド繊維 | 1 5 | 炭酸カルシウム粉末 | 5 0 |
| | クレー粉末 | 4 0 | クマロンインデン樹脂 | 1 0 |
| | シリカ粉末 | 3 0 | アラミド繊維 | 残部 |

(表 5 : 実施例 2 - 4)

| | | | | |
|------------------|------------------|-----|------------|-----|
| 固着力の差 | 1 2. 1 0 (裏面／表面) | | | |
| ガスケット面 | 表 層 | | 裏 層 | |
| 固着力 (MPa) | 0. 4 1 | | 4. 9 6 | |
| ガスケット組成 (重量%) | N B R | 1 5 | N B R | 1 5 |
| | アラミド繊維 | 1 0 | 炭酸カルシウム粉末 | 1 5 |
| | クレー粉末 | 2 5 | タルク | 3 5 |
| | マイカ粉末 | 5 0 | クマロンインデン樹脂 | 1 5 |
| | | | アラミド繊維 | 残部 |

(表 6 : 実施例 2 - 5)

| 固着力の差 | 7. 1 4 (裏面／表面) | | | |
|------------------|----------------|-----|------------|-----|
| ガスケット面 | 表 層 | | 裏 層 | |
| 固着力 (MPa) | 0. 8 1 | | 5. 7 8 | |
| ガスケット組成 (重量%) | N B R | 1 2 | N B R | 2 0 |
| | N R | 3 | 炭酸カルシウム粉末 | 4 5 |
| | アラミド繊維 | 2 0 | クマロンインデン樹脂 | 9 |
| | クレー粉末 | 5 5 | アラミド繊維 | 残部 |

(表 7 : 実施例 2 - 6)

| 固着力の差 | 1 7. 8 6 (裏面／表面) | | | |
|------------------|------------------|-----|------------|-----|
| ガスケット面 | 表 層 | | 裏 層 | |
| 固着力 (MPa) | 0. 1 4 | | 2. 5 0 | |
| ガスケット組成 (重量%) | N B R | 1 5 | N B R | 1 5 |
| | アラミド繊維 | 2 0 | 炭酸カルシウム粉末 | 3 5 |
| | マイカ粉末 | 1 2 | クマロンインデン樹脂 | 5 |
| | クレー粉末 | 1 8 | 硫酸バリウム | 2 0 |
| | 二硫化モリブデン 粉末 | 2 5 | アラミド繊維 | 残部 |
| | テフロン ディスパージョン | 1 0 | | |

なお、この発明は上述の例に限定されるものでなく、例えばジョイントシートを、固着層としての裏層または表層と、上記中間層 1 c に対応するいわゆる中材からなる非固着層としての主層との二層からなる多層構造としても良い。

次に、図 4 は、前記第 3 の観点に基づく、この発明のガスケット素材の実施形態 3 を示す断面図であり、図中符号 1 は、いわゆる中材からなる主層 1 e と、いわゆる皿材からなる表層 1 f との二層からなる多層構造とした、上記実施形態 3 の、ガスケット素材としてのジョイントシートを示す。

この実施形態 3 のジョイントシート 1 は、例えば NBR 等のゴムと、フィブリル化（微細部繊維化）したアラミド繊維からなる補強繊維と、充填材としての硫酸バリウムと、例えばクレー等の他の無機充填材とを混合した原料を、ホットロールとコールドロールとの一対のロールを具えるカレンダーロールのホットロール上に供給して、それらのロールで混練しつつ加圧することでホットロール上に積層し、さらにそのホットロールの熱で加硫して硬化させた後ホットロール上から剥ぎ取ることで形成する。そしてその際、補強繊維や充填材の配合を異ならせることで、図 4 に示すように、主層 1 e と表層 1 f との二層を形成する（詳細は例えば先の論文「ノンアスベストガスケットの開発」参照）。

ところで、この実施形態 3 のジョイントシート 1 においては、上記原料の基本組成は、補強繊維としての 20 重量%以上のアラミド繊維と、ゴムとしての 23 重量%以上で 30 重量%以下の NBR（ニトリル・ブタジェン・ゴム）と、充填材としての 7 重量%以上で 30 重量%以下の硫酸バリウムと、残部の他の無機充填材とからなるものとする。

ここで、上記アラミド繊維には、フィブリル度の指標である比表面積が $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の例えば芳香族ポリアミド繊維（パルプタイプ）を用いる。アラミド繊維の比表面積を $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上とすると、後述の如く、ジョイントシートひいてはそれから形成したガスケットの引張強度および座屈疲労面圧を充分高め得るからである。

また上記硫酸バリウムには、平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の粉末を用いる。 $3\ \mu\text{m}$ 以下の粒子径の硫酸バリウム粉末を用いると、後述の如く、ジョイントシートひいてはそれから形成したガスケットの座屈疲労面圧を特に高め得るからである。

かかる実施形態 3 のジョイントシート 1 によれば、20 重量% 以上のアラミド繊維と、7 重量% 以上で 30 重量% 以下の硫酸バリウムとが、ジョイントシートの柔軟性を高く維持しつつ強度を高めているから、たとえハウジングやカバー等の構造体にフレッシングが生じて、ガスケットが本来の位置からずれて亀裂折損が発生するのを防止することができる。

しかも、補強繊維の組成配合量の増加や補強繊維の繊維長の増大により強度向上を図ってはいないので、ガスケットの原料コストを低く維持しうるとともに、ガスケット表面を平滑性にし得てシール性を充分高めることができ、また、ジョイントシートの積層形成時のロール圧の上昇やホットロールの温度上昇により強度向上を図ってはいないので、ジョイントシートの硬度を低く維持し得て、繰返し圧縮応力に対するガスケットの耐久性を確保し、ガスケットの座屈疲労によるシール性低下を防止することができる。

さらに、ジョイントシートの組成配合におけるゴム配合量の減少や NBR 系ゴムのアクリロニトリル比率の上昇により強度向上を図ってはいないので、ジョイントシートの柔軟性を高く維持し得て、面圧付加状態下のフレッシングによるスラスト方向の応力に対し、ガスケットの大きなへたりによるシール性低下を防止することができる。

従って、この実施形態 3 のジョイントシート 1 によれば、変速機等の構造体の剛性が低く、しかもその構造体の例えばハウジングとカバーとの間のガスケット挿入部に高いボルト締結力が与えられているような場合に、その構造体に例えばカバーの変形が生ずるような力が加わっても、優れたシール耐久性を発揮することができる。すなわち、構造体の剛性が低い場合には締結ボルト直下およびその近傍ではガスケット挿入部に発生する面圧は高くなるが、締結ボルトのスパン間

では低くなる。このためガスケットには、高い耐座屈性と、良好な柔軟性によるシール性とが求められるが、この実施形態3のジョイントシート1によればそれらをもたらすことができる。

そして、かかる実施形態3のジョイントシート1の特性は逆に、構造体の、この実施形態3のジョイントシート1でシールする部位の設計に際し、締結ボルト等のピッチやサイズ、カバー厚さ等の自由度を高め得て、構造体の軽量化をもたらすことができる。

図5は、上記実施形態3のジョイントシート1と、各々既存流通材料である比較例3-1～比較例3-3の三種類のジョイントシートとについてJIS K 6251に規定された条件で引張試験を行った結果の引張強度を比較して示すものである。この図から明らかなように、上記実施形態3のジョイントシート1の引張強度（具体的には後述する実施例3-1～実施例3-7の概略平均値）は、既存流通材料のジョイントシートの引張強度よりもかなり高いものとなっている。

また、図6は、上記実施形態3のジョイントシート1と、各々既存流通材料である比較例3-1～比較例3-3の三種類のジョイントシートとについて、二枚の板で挟んだリング状試料に油圧プレスで所定面圧を加えた状態でその二枚の板の一方をアクチュエータにより移動幅300 μ m、周波数1Hzで往復摺動させて3000サイクルで試料に補強繊維による毛羽立ちが発生するか否かを調べ、試料に毛羽立ちが発生する面圧を座屈疲労面圧とするという条件で座屈疲労試験を行った結果の座屈疲労面圧を比較して示すものである。この図から明らかなように、上記実施形態3のジョイントシート1の座屈疲労面圧（具体的には後述する実施例3-1～実施例3-7の概略平均値）は、既存流通材料のジョイントシートの座屈疲労面圧よりもかなり高いものとなっている。

さらに、図7は、上記実施形態3のジョイントシート1と、各々既存流通材料である比較例3-1～比較例3-3の三種類のジョイントシートとについて、上記座屈疲労が生じた試料に10MPaの面圧を加えた状態で試料内部に窒素ガス

を供給するとともに試料外周に石鹼液をつけて窒素ガスの漏れを調べ、漏れが発生するガス圧を限界シール圧力として測定する限界シール圧力測定試験の結果を示すものである。この図から明らかなように、上記実施形態3のジョイントシート1の限界シール圧力（具体的には後述する実施例3-1～実施例3-7の概略平均値）は、既存流通材料のジョイントシートの限界シール圧力のうち最も高いものと概略同等になっている。

〔実施例〕

以下の表8は、上記実施形態3において組成配合を種々異ならせた実施例3-1～実施例3-7の何れも板厚0.5mmのジョイントシート1と、上記実施形態3に準ずるがアラミド繊維と硫酸バリウムとゴムとの何れかの配合が上記実施形態3から外れた比較例3-1～比較例3-6の何れも板厚0.5mmのジョイントシートとを製作し、それらのジョイントシートについて、上述した条件でそれぞれ引張試験と座屈疲労試験と限界シール圧力測定試験とを行った結果を示しており、この結果から、比較例3-1～3-6は引張強度と座屈疲労面圧と限界シール圧力との何れかが低かったが、実施例3-1～実施例3-7は何れも、25MPa以上の高い引張強度を有するとともに80MPa以上の高い座屈疲労面圧を確保し、しかも2.0kgf/cm²以上の限界シール圧力を有しており、良好な特性を有するガスケット素材であることがわかる。

(表 8)

| 組成配合の例 | 組成配合 (重量%) | | | | ジョイントシート性能 | | |
|---------|------------|--------|----|-------|------------|--------------|--------------------------------|
| | アラミド繊維 | 硫酸バリウム | ゴム | 無機充填材 | 引張強度 (MPa) | 座屈疲労面圧 (MPa) | 限界シール圧力 (kgf/cm ²) |
| 比較例 3-1 | 20 | 5 | 23 | 残部 | 26.2 | 69 | 2.2 |
| 実施例 3-1 | 20 | 7 | 23 | 残部 | 26.7 | 88 | 2.4 |
| 実施例 3-2 | 20 | 20 | 23 | 残部 | 25.3 | 89 | 2.6 |
| 実施例 3-3 | 20 | 30 | 23 | 残部 | 25.1 | 90 | 2.2 |
| 比較例 3-2 | 20 | 40 | 23 | 残部 | 18.6 | 78 | 2.0 |
| 比較例 3-3 | 15 | 20 | 23 | 残部 | 17.9 | 73 | 2.8 |
| 実施例 3-4 | 30 | 20 | 23 | 残部 | 28.8 | 86 | 2.2 |
| 実施例 3-5 | 40 | 20 | 23 | 残部 | 30.7 | 87 | 2.0 |
| 比較例 3-4 | 20 | 7 | 18 | 残部 | 27.1 | 67 | 1.5 |
| 比較例 3-5 | 20 | 7 | 20 | 残部 | 26.8 | 69 | 1.5 |
| 実施例 3-6 | 20 | 7 | 27 | 残部 | 26.1 | 86 | 2.4 |
| 実施例 3-7 | 20 | 7 | 30 | 残部 | 25.8 | 84 | 2.6 |
| 比較例 3-6 | 20 | 7 | 33 | 残部 | 18.7 | 61 | 2.6 |

図 8 は、上記実施形態 3 のジョイントシート 1 において、原料の基本組成を、アラミド繊維が 20 重量%、NBR が 23 重量%、硫酸バリウムが 20 重量%、残部が他の無機充填材であるものとし、その硫酸バリウムの粒子径を種々異ならせて、上記と同じ条件で座屈疲労試験と限界シール圧力測定試験とを行って座屈疲労特性に対する硫酸バリウムの粒形の寄与度を調べるとともに限界シール圧力

を測定した結果を示すものである。この図から明らかなように、配合する硫酸バリウムの粒子径が $4\mu\text{m}$ を超えるとジョイントシート1の座屈疲労面圧 $P1$ が特に低下する傾向があり、また硫酸バリウムの粒子径が大きくなるほど限界シール圧力 $P2$ も低下する傾向があるので、硫酸バリウムは $3\mu\text{m}$ 以下の微細な粉末であることが好ましい。なお、先に述べた図18, 19に示す結果も、上記と同じ条件で座屈疲労試験と限界シール圧力測定試験とを行って得たものである。

図9は、上記実施形態3のジョイントシート1において、原料の基本組成を、アラミド繊維が20重量%、NBRが23重量%、硫酸バリウムが7重量%、残部が他の無機充填材であるものとし、そのアラミド繊維の比表面積を種々異ならせて、上記と同じ条件で引張試験と座屈疲労試験とを行って、引張強度および座屈疲労特性に対するアラミド繊維のフィブリル度の寄与度を調べた結果を示すものである。この図から明らかなように、配合するアラミド繊維のフィブリル度の指標である比表面積が $6\text{m}^2/\text{g}$ 未満になるとジョイントシート1の引張強度の低下が起こり、これと同期して座屈疲労特性が低下する傾向があり、アラミド繊維の比表面積は $6\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

なお、この発明は上述の例に限定されるものでなく、例えばジョイントシートを、上記表層1fに対応するいわゆる皿材からなる裏層および表層と、上記主層1eに対応するいわゆる中材からなる中間主層との三層からなる多層構造としても良く、また上記主層1eに対応するいわゆる中材のみからなる単層構造としても良い。

最後に、図10は、前記第4の観点に基づく、この発明のガスケット素材の実施形態4を示す断面図であり、図中符号1は、表層1aと、裏層1bと、それらの間の中間層1cとの三層からなる構造のジョイントシート、3は低摩擦被膜を示す。

この実施形態4のガスケット素材を製造するに際しては、先ず、例えばNBR等のゴムと、アスベスト以外の例えばアラミド繊維やガラス繊維等の補強繊維と、

例えば硫酸バリウム等の無機充填材とを混合した原料を、ホットロールとコールドロールとの一対のロールを具えるカレンダーロールのホットロール上に供給して、それらのロールで混練しつつ加圧することでホットロール上に積層し、さらにそのホットロールの熱で加硫して硬化させた後ホットロール上から剥ぎ取ってジョイントシート1を形成する。そしてその際、主として補強繊維の配合を異ならせることで、上記表層1aと裏層1bとそれらの間の中間層1cとの三層を形成する。なお、詳細は例えば先の論文「ノンアスベストガスケットの開発」を参照されたい。ちなみに、同論文中第179頁の中材におけるアラミド繊維とガラス繊維とNBRとの配合例を示すFIG. 5の、例えばポイント5の配合は、アラミド繊維概略24重量%、ガラス繊維概略33重量%、NBR概略43重量%である。

次いで、そのジョイントシート1の表層1aの表面に、ポリテトラフルオロエチレン（以下「PTFE」と呼ぶ。）を含む低摩擦化処理液を例えばロールコーターで、塗布量が $300\text{mg}/\text{m}^2$ 以上で $1500\text{mg}/\text{m}^2$ 以下となるように塗布し、その低摩擦化処理液を加熱して乾燥させることで、図10に示すように、表層1aの表面上に厚さが $3\mu\text{m}$ 以上の低摩擦被膜3を形成する。

ここで、上記塗布するPTFEを含む低摩擦化処理液は、好ましくは、30重量%以上で85重量%以下のエマルジョンタイプのPTFE（例えばダイキン工業株式会社の製品名D-1で固形分60重量%）と、15重量%以上で70重量%以下のレゾールタイプのフェノール樹脂（例えば日本パーカライジング株式会社の製品名CT-E300で固形分10重量%）とを合計100重量%になるように混合してなるものとする。

この実施形態4のガスケット素材によれば、ジョイントシート1の片面にPTFEを含む低摩擦化処理液を塗布して形成した低摩擦被膜3が充分低い摩擦係数 μ の確保を可能にするので、ハウジングHやカバーC等と、この実施形態4のガスケット素材から形成したガスケットGとの接合面間に相対変位が生じて、ガ

スケットGの表面のフレッティング摩耗を防止してシール性を従来のジョイントシートを素材としたガスケットGよりも大幅に高めることができる。

なお、低摩擦化処理液を、30重量%以上で85重量%以下のエマルジョンタイプのPTFEと、15重量%以上で70重量%以下のレゾールタイプのフェノール樹脂とを混合してなるものとした場合には、後述の如く、摺動サイクル数の増加に関わらず低い摩擦係数を維持することができるとともに、フェノール樹脂で結着されたPTFEで表面を覆ってジョイントシートの水分の吸収を防止してハウジングHやカバーC等への腐食の発生を防止することができる。

さらにこの実施形態4のガスケット素材によれば、低摩擦被膜3の膜厚を3 μ m以上としているので、例えばその被膜3が少しずつ磨滅しても長期間に亘って低い摩擦係数を維持することができる。

〔実施例〕

上記実施形態4において低摩擦化処理液のPTFEとフェノール樹脂との配合比を85:15および30:70とした実施例4-1および実施例4-2と、PTFE100重量%とした低摩擦化処理液を塗布した実施例4-3と、それらの実施例と異なり低摩擦化処理液の塗布処理を行わなかった未処理材の比較例4とにつき、直径3mmのアルミニウム製測定ピンで面圧4.9MPaを試料に加え24mm/minの摺動速度で25mm摺動させるという条件で摺動試験を行ったところ、図11に示すように、PTFEの配合率の増加に伴って摩擦係数は低下するが、実施例4-3のようにバインダーであるフェノール樹脂の配合率が15重量%よりも小さくなると、摺動サイクル数がある程度に至ったところから摩擦係数の急激な上昇を示した。

また、実機メンテナンス性（カバーCの分離性）を示すカバー固着強度を、PTFEとフェノール樹脂との配合比を20:80とした低摩擦化処理液を塗布した実施例4-4を追加して、面圧9.8MPa、熱処理温度100℃、熱処理時間60分という条件で測定した結果、図12に示すように、上記四つの実施例は

何れも非固着性を有していて手でカバーを容易に分離させることができたが、比較例はカバーを分離させるのに道具を使用する必要があった。

さらに、水分吸湿による重量増加率(%)を、上記四つの実施例と一つの比較例とについて、95℃の蒸留水中に5時間浸漬するという条件で測定した結果、図13に示すように、上記四つの実施例のうち低摩擦化処理液にフェノール樹脂を配合した実施例4-1、4-2、4-4は、ガasket表面がフェノール樹脂で結着されたPTFEで覆われて水分の吸収が抑制されているため、特に耐水性に優れていることが判明した。

以下の表9は、上記試験結果および測定結果を纏めて評価したものである。この表9から、低摩擦化処理を施していない比較例4と比べてこの実施形態4に基づく実施例4-1～4-4は、摩擦係数が低く(実施例4-4についてはデータがないが図11からPTFE量に基づいて推定される)、シール対象への非固着性を有していてメンテナンス性が良く、耐水性があって腐食を防止できるということが判り、特に、実施例4-1、4-2は全般に渡って高い性能を有しているということが判る。なお、表9中PTFEおよびフェノール樹脂の数値は重量%を示し、記号◎は特に高い、○は高、△は中、×は低を示す。

(表9)

| | PTFE | フェノール樹脂 | 低摩擦安定性 | メンテナンス性 | 耐久性 |
|--------|------|---------|--------|---------|-----|
| 比較例4 | 無し | 無し | × | × | × |
| 実施例4-4 | 20 | 80 | — | ○ | ○ |
| 実施例4-2 | 30 | 70 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例4-1 | 85 | 15 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例4-3 | 100 | 0 | △ | ◎ | △ |

なお、この発明は上述の例に限定されるものでなく、例えば、ジョイントシート 1 の両面に上記低摩擦被膜 3 を形成しても良く、またジョイントシート 1 自体の構成を変更しても良い。

そしてこの発明のガスケット素材は、上記実施形態 1～4 の何れにおいても、変速機のハウジング H とカバー C との間に挿入されるガスケット以外のエンジン周辺部のガスケットにも用い得ることはもちろんである。

産業上の利用可能性

上記第 1 の観点におけるこの発明のガスケット素材によれば、有機繊維と非石綿系無機繊維との一方または両方からなる微細繊維同士の絡まりおよびそれと針状無機充填材との絡まりによって抗張力を高めているから、たとえハウジングやカバー等の構造体にフレTTィングが生じて、ガスケットが本来の位置からずれて亀裂折損が発生するのを防止することができる。

また、上記第 2 の観点におけるこの発明のガスケット素材によれば、ジョイントシートの両最外層のうち一方の層を固着性の低い非固着層とするとともに他方の層を固着性の高い固着層としたから、たとえハウジングやカバー等の構造体にフレTTィングが生じて、この発明のガスケット素材から形成したガスケットの固着層が構造体にガスケットを固着させてガスケットを本来の位置に維持するとともに、そのガスケットの非固着層が構造体に対する滑り S を小さな摩擦力で生じさせるので、ガスケットが本来の位置からずれてシール性が低下するのを防止することができる。

さらに、上記第 3 の観点におけるこの発明のガスケット素材によれば、20重量%以上のアラミド繊維と7重量%以上で30重量%以下の硫酸バリウムとが、ジョイントシートの柔軟性を高く維持しつつ強度を高めているから、たとえハウジングやカバー等の構造体にフレTTィングが生じて、ガスケットが本来の位置からずれて面圧低下によりシール媒体の漏れが発生するのを防止することがで

き、しかも、ガスケットの原料コストを低く維持しうるとともに、ガスケット表面を平滑性にし得てシール性を充分高めることができ、またジョイントシートの硬度を低く維持し得て、繰返し圧縮応力に対するガスケットの耐久性を確保し、ガスケットの座屈疲労によるシール性低下を防止することができ、さらに、ジョイントシートの柔軟性を高く維持し得て、面圧付加状態下のフレットングによるスラスト方向の応力に対し、ガスケットの大きなへたりによるシール性低下を防止することができる。

そして、上記第4の観点におけるこの発明のガスケット素材によれば、ジョイントシートの片面または両面にポリテトラフルオロエチレンを含む低摩擦化処理液を塗布して形成した低摩擦被膜が充分低い摩擦係数の確保を可能にするので、ハウジングHやカバーC等とこの発明のガスケット素材から形成したガスケットGとの接合面間に相対変位が生じて、ジョイントシートを素材としたガスケットGの表面のフレットング摩耗を防止して、シール性を従来のジョイントシートを素材としたガスケットよりも大幅に高めることができる。

請 求 の 範 囲

1. ゴムと補強繊維と充填材とを混合した原料を混練しつつ加圧積層するとともに加硫して形成したジョイントシートからなるガスケット素材において、
前記補強繊維が、有機繊維と非石綿系無機繊維との一方または両方からなるフィブリル状のものであり、
前記充填材の少なくとも一部が、10重量%以上で45重量%以下の針状無機充填材であることを特徴とする、ガスケット素材。
2. 前記原料は、2重量%以上で26重量%以下のフェノール系老化防止剤を加えられていることを特徴とする、請求項1記載のガスケット素材。
3. 前記フェノール系老化防止剤を加えられた原料の基本組成は、
前記補強繊維としての15重量%以上のアラミド繊維と、
前記ゴムとしての10重量%以上で30重量%以下のNBRと、
前記2重量%以上で26重量%以下のフェノール系老化防止剤と、
前記針状無機充填材としての含水マグネシウム珪酸塩と、
他の前記充填材としての残部の無機充填材と、
からなることを特徴とする、請求項2記載のガスケット素材。
4. 前記針状無機充填材は、粒子長径が40 μ m以上で200 μ m以下のものであることを特徴とする、請求項1から3までの何れか記載のガスケット素材。
5. ゴムと補強繊維と充填材とを混合した原料を混練しつつ加圧積層するとともに加硫して形成した多層構造のジョイントシートからなるガスケット素材において、
前記ジョイントシートの両最外層のうちの一方の層を固着性の低い非固着層とするとともに他方の層を固着性の高い固着層としたことを特徴とする、ガスケット素材。

6. 前記固着層の固着力は、前記非固着層の固着力の5倍以上であって、かつ2.5 MPa以上であることを特徴とする、請求項5記載のガスケット素材。
7. 前記固着層の組成配合は、2重量%以上で15重量%以下のクマロンインデン樹脂と、5重量%以上で60重量%以下の炭酸カルシウムと、10重量%以上で25重量%以下のNBRとを合計100重量%以下含むものであることを特徴とする、請求項5または6記載のガスケット素材。
8. ゴムと補強繊維と充填材とを混合した原料を混練しつつ加圧積層するとともに加硫して形成したジョイントシートからなるガスケット素材において、
前記原料の基本組成が、
前記補強繊維としての20重量%以上のアラミド繊維と、
23重量%以上で30重量%以下の前記ゴムと、
前記充填材としての7重量%以上で30重量%以下の硫酸バリウムと、
他の前記充填材としての残部の無機充填材と、
からなることを特徴とする、ガスケット素材。
9. 前記アラミド繊維は比表面積が $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものであることを特徴とする、請求項8記載のガスケット素材。
10. 前記硫酸バリウムは平均粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものであることを特徴とする、請求項8または9記載のガスケット素材。
11. ゴムと補強繊維と充填材とを混合した原料を混練しつつ加圧積層するとともに加硫して形成したジョイントシートを用いたガスケット素材において、
前記ジョイントシートの片面または両面に、ポリテトラフルオロエチレンを含む低摩擦化処理液を塗布して低摩擦被膜を形成したことを特徴とする、ガスケット素材。
12. 前記低摩擦化処理液は、30重量%以上で85重量%以下のエマルジョンタイプポリテトラフルオロエチレンと、15重量%以上で70重量%以下のレゾールタイプフェノール樹脂とを合計100重量%になるように混合してな

るものであることを特徴とする、請求項 1 1 記載のガスケット素材。

- 1 3. 前記低摩擦被膜の膜厚は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする、請求項 1 1
または 1 2 記載のガスケット素材。

FIG. 1

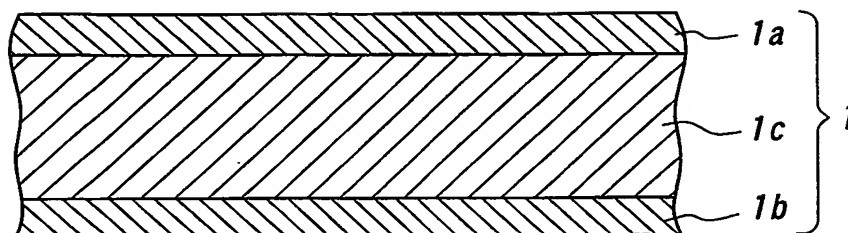


FIG. 2

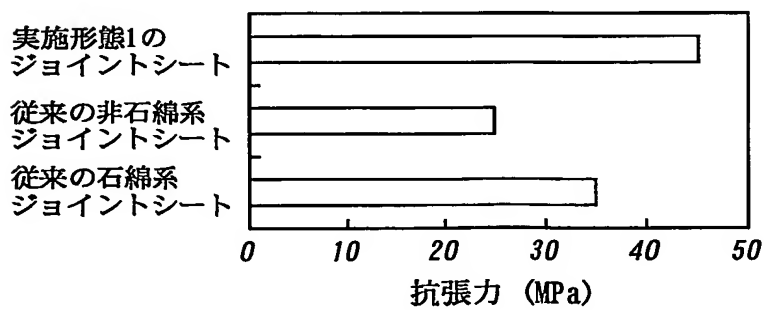


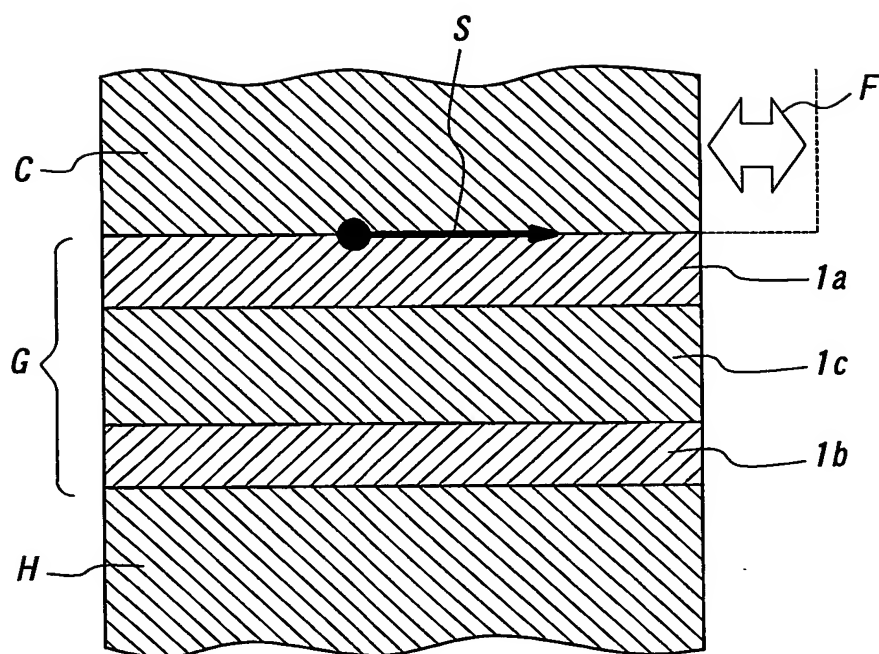
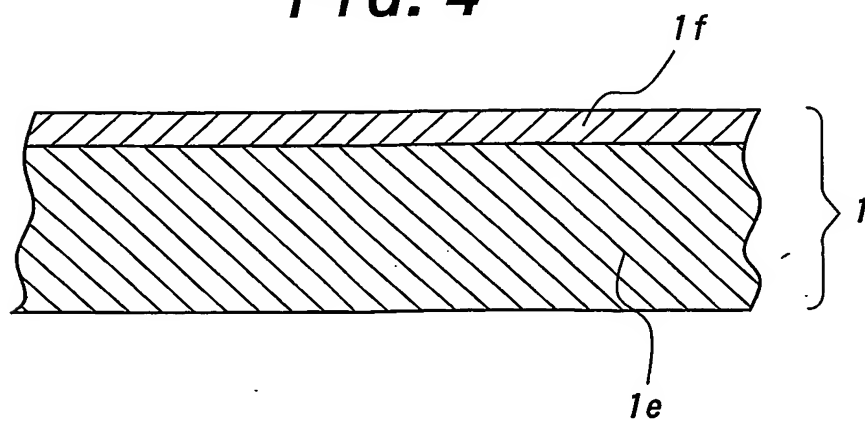
FIG. 3**FIG. 4**

FIG. 5

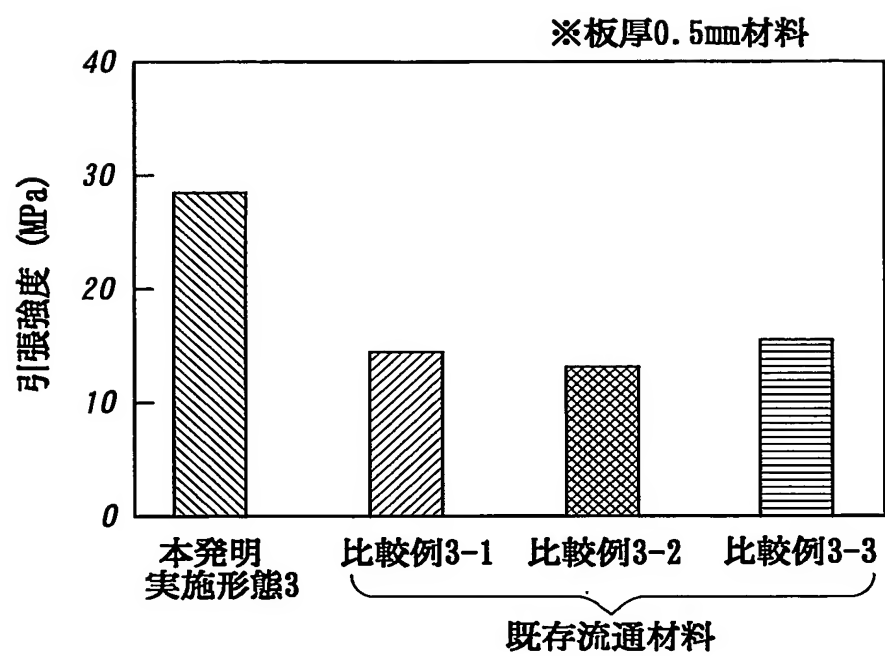


FIG. 6

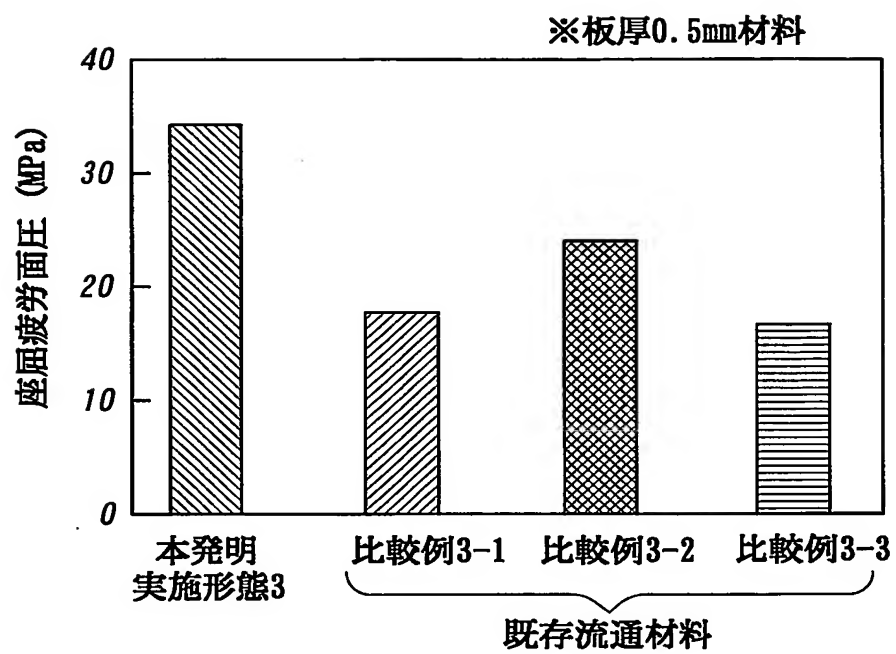


FIG. 7

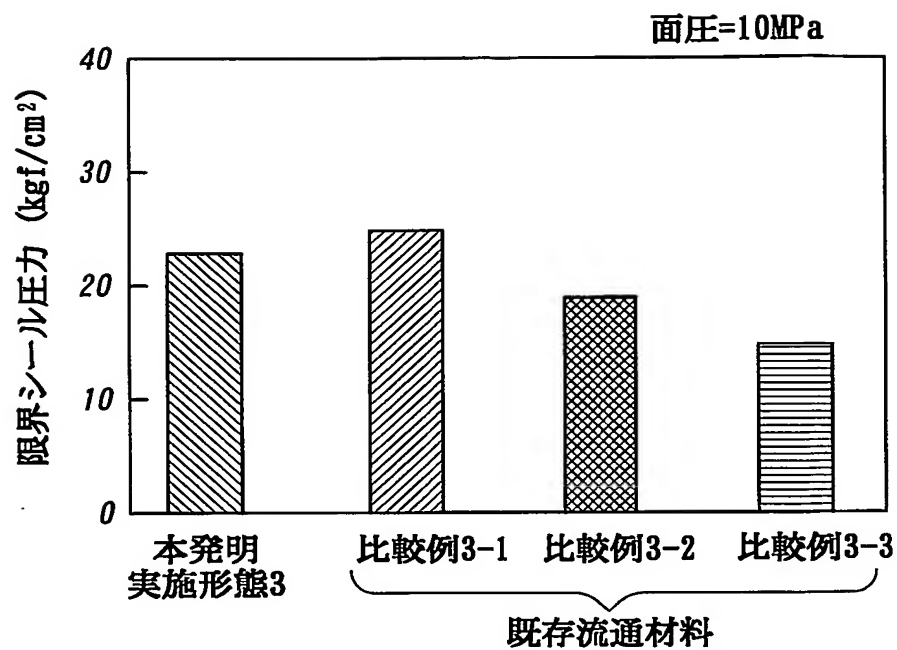


FIG. 8

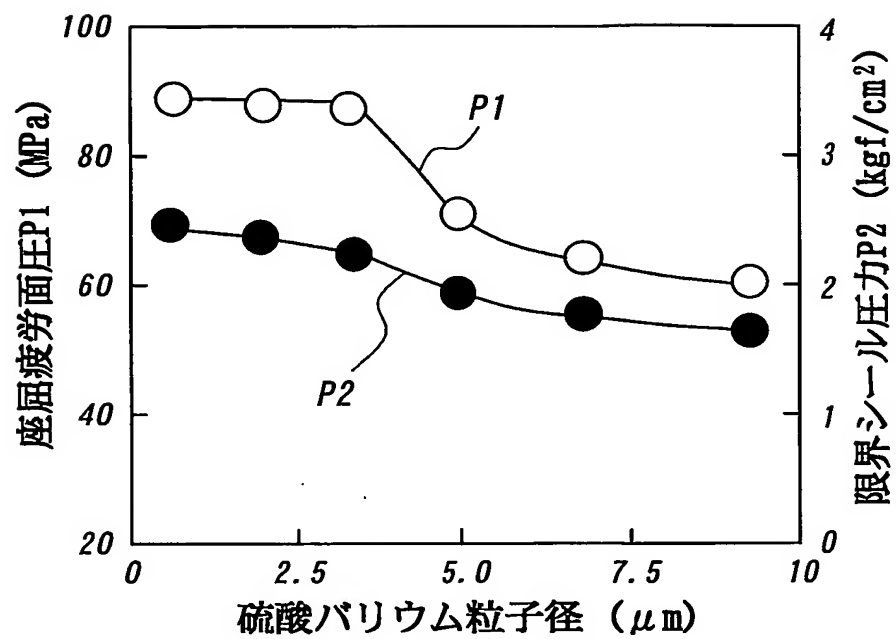


FIG. 9

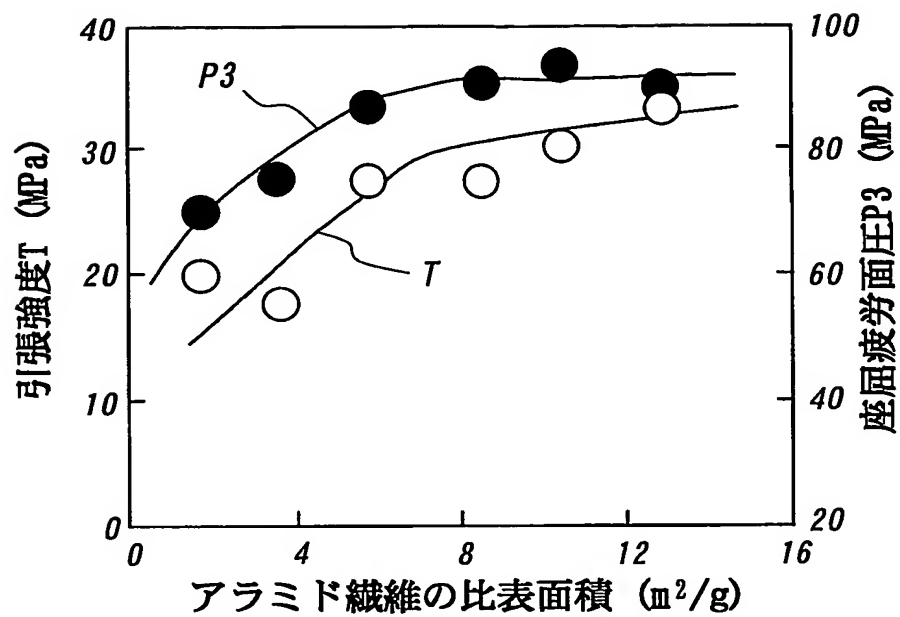


FIG. 10

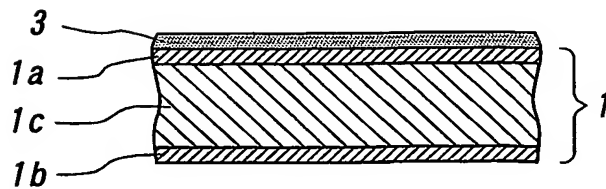


FIG. 11

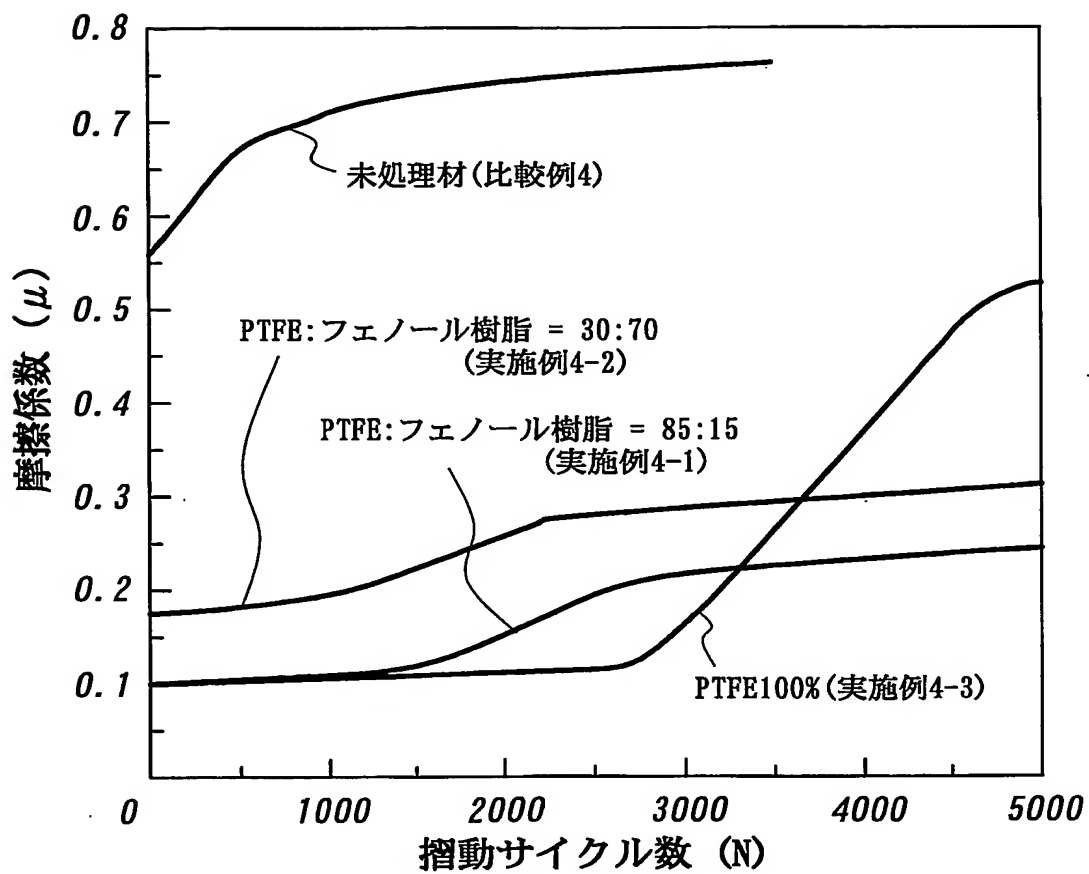


FIG. 12

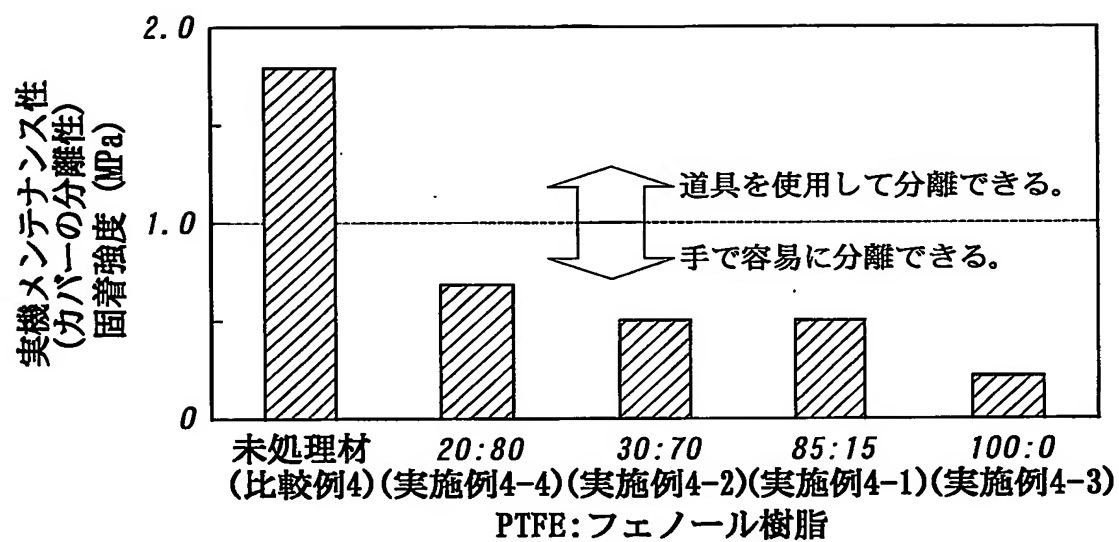


FIG. 13

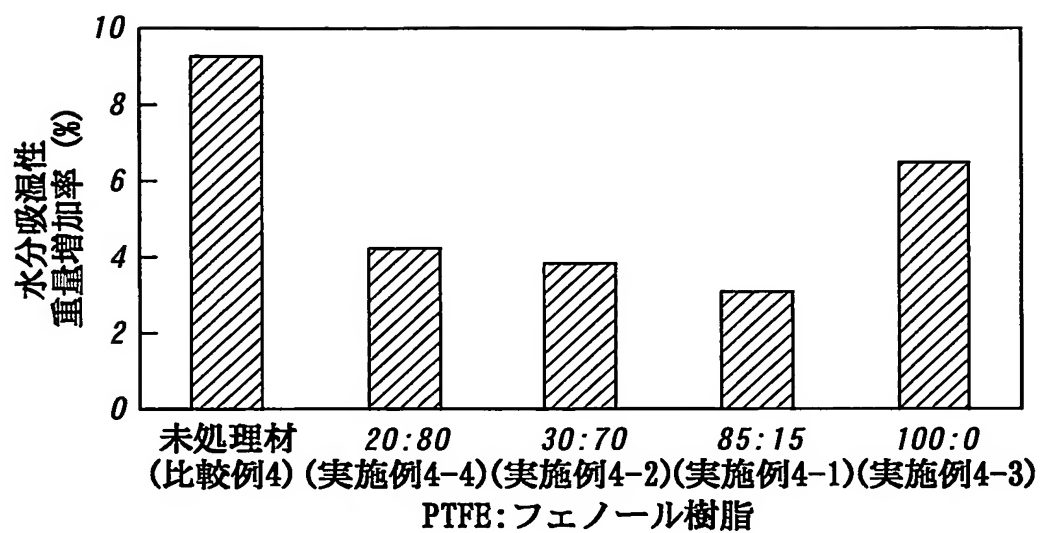


FIG. 14

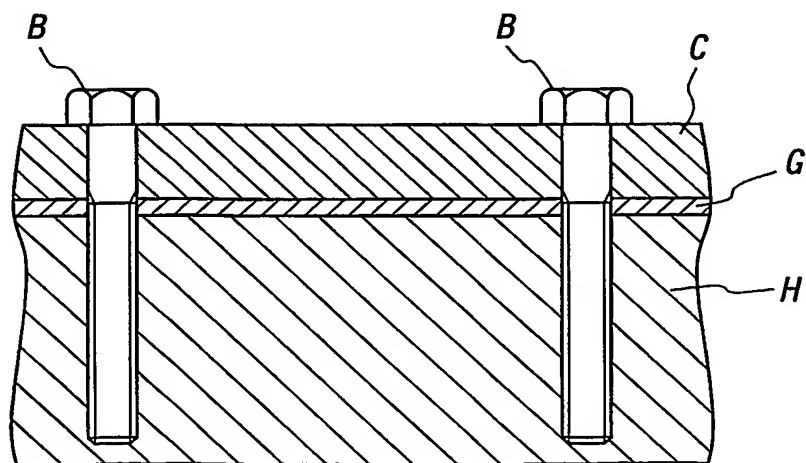


FIG. 15

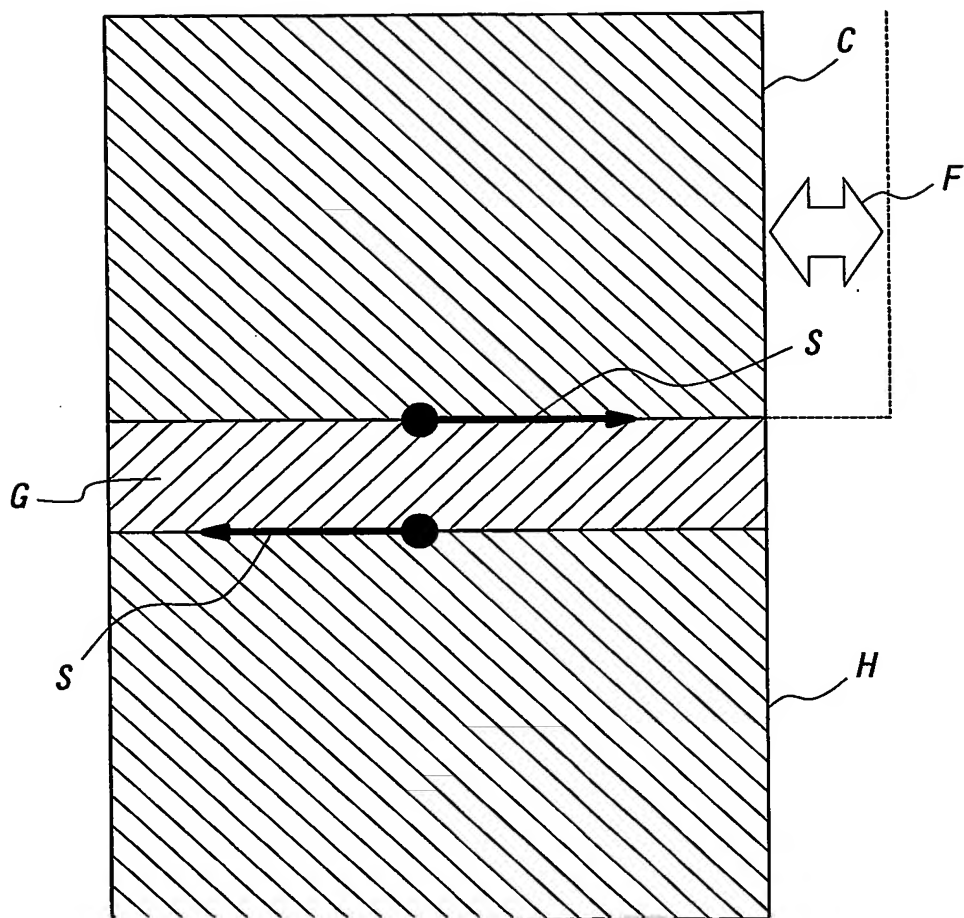


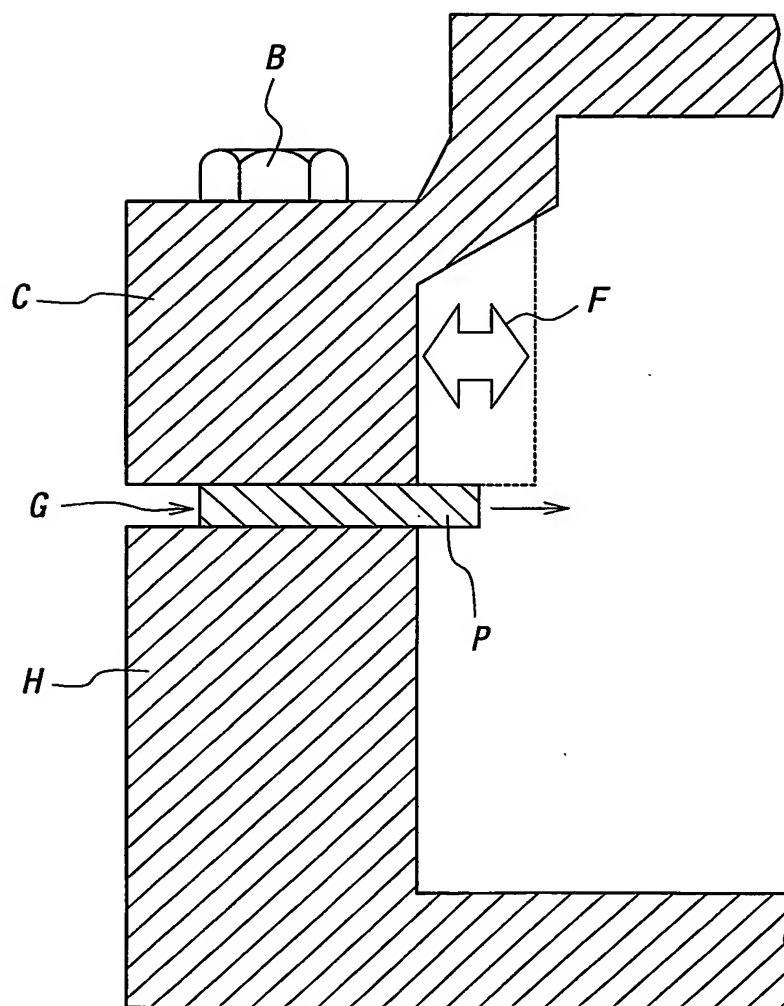
FIG. 16

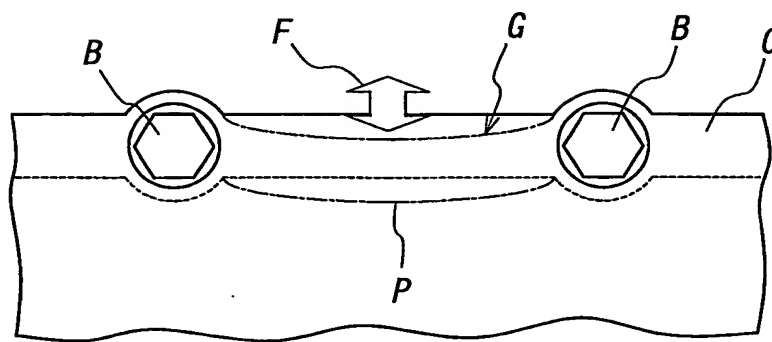
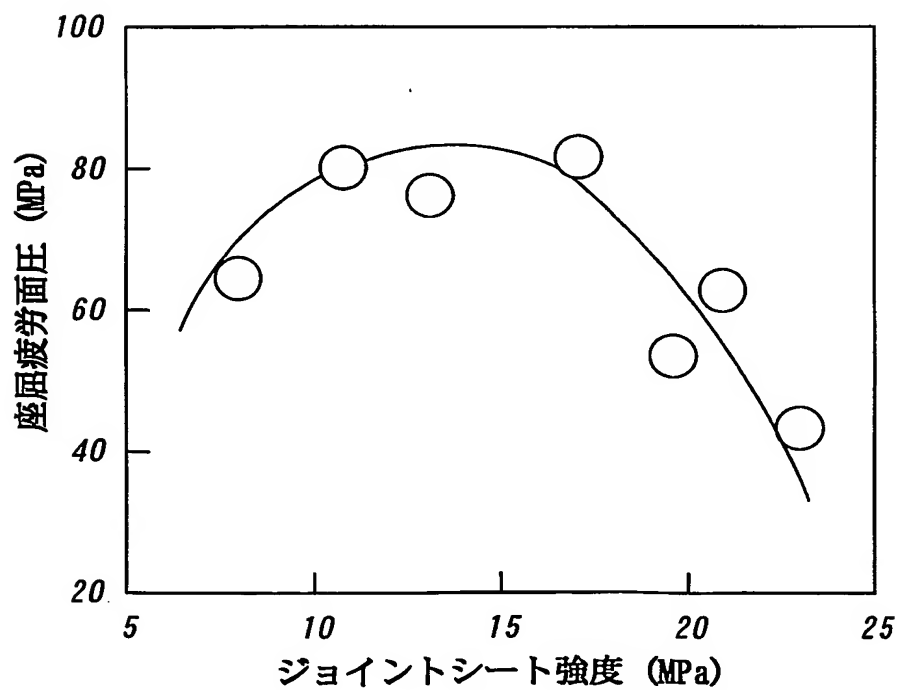
FIG. 17**FIG. 18**

FIG. 19

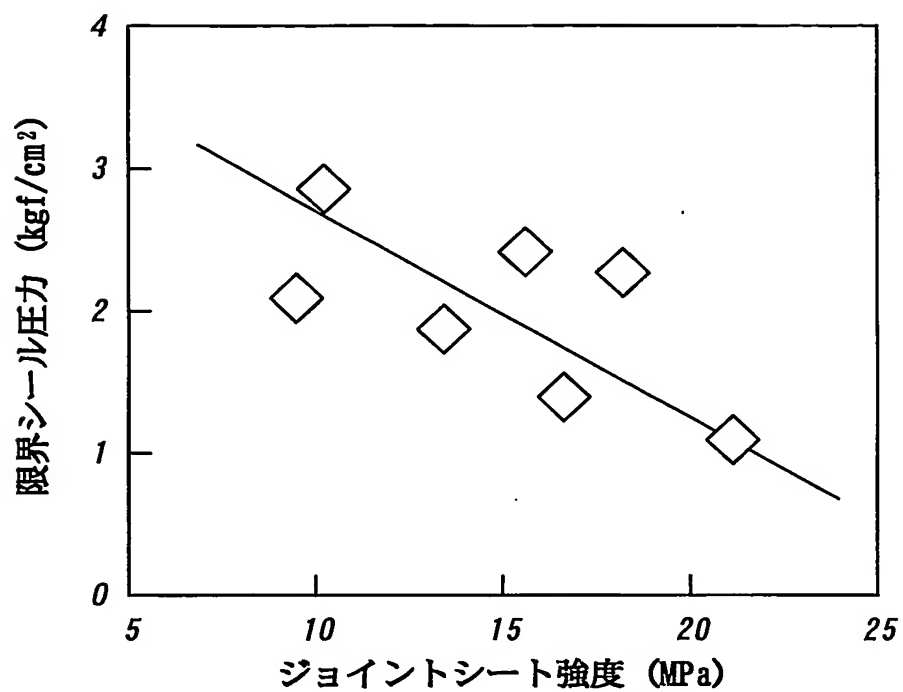


FIG. 20

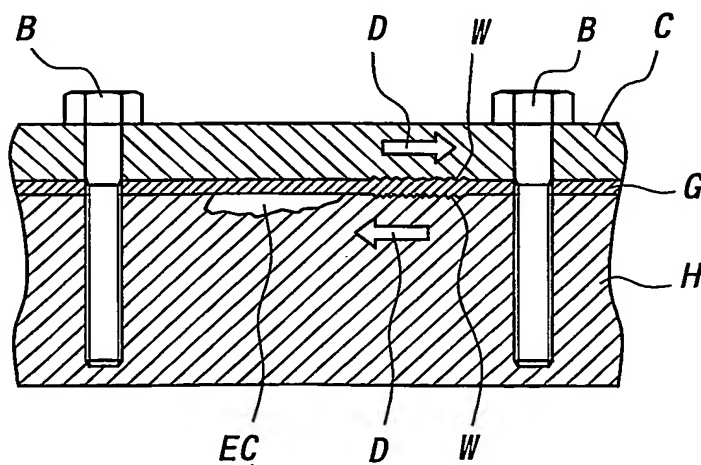
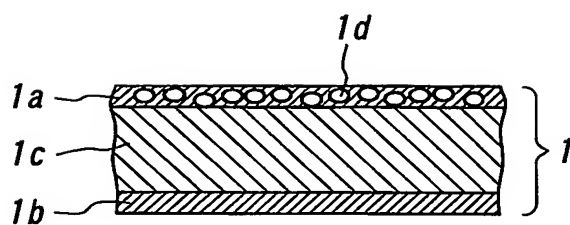
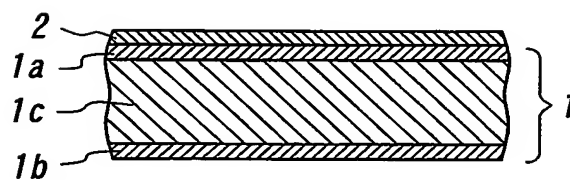


FIG. 21**FIG. 22**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F16J15/10, F16J15/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F16J15/10, F16J15/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | US 5306553 A (GOETZE AG.), 26 April, 1994 (26.04.94), Full text & JP 5-105866 A | 1-4, 8-10 |
| Y | JP 9-111048 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), Full text (Family: none) | 1 |
| Y | JP 10-265765 A (Nichias Corp.), 06 October, 1998 (06.10.98), Full text (Family: none) | 2-4, 8-12 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
04 August, 2003 (04.08.03)Date of mailing of the international search report
19 August, 2003 (19.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/05547

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X Y | JP 6-323438 A (Kubota Corp.), 25 November, 1994 (25.11.94), Full text (Family: none) | 5, 6 7 |
| X Y | JP 61-94654 U (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 18 June, 1986 (18.06.86), Fig. 1 (Family: none) | 5, 6 7 |
| Y | JP 11-50027 A (Achilles Corp.), 23 February, 1999 (23.02.99), Full text (Family: none) | 7 |
| Y | JP 11-71575 A (Nichias Corp.), 16 March, 1999 (16.03.99), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none) | 11, 12 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 F16J15/10, F16J15/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 F16J15/10, F16J15/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2003
 日本国登録実用新案公報 1994-2003
 日本国実用新案登録公報 1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | US 5306553 A (GOETZE AG.) 1994. 04. 26, 全文 & JP 5-105866 A | 1-4, 8-10 |
| Y | JP 9-111048 A (住友化学工業株式会社) 1997. 04. 28, 全文 (ファミリーなし) | 1 |
| Y | JP 10-265765 A (ニチアス株式会社) 1998. 10. 06, 全文 (ファミリーなし) | 2-4, 8-12 |
| X | JP 6-323438 A (株式会社クボタ) 1994. 11. 25, 全文 (ファミリーなし) | 5, 6 |
| Y | | 7 |
| X | JP 61-94654 U (新神戸電機株式会社) | 5, 6 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 08. 03

国際調査報告の発送日

19.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

熊倉 隆



3W 8714

電話番号 03-3581-1101 内線 3368

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | 1986. 06. 18, 第1図(ファミリーなし) | 7 |
| Y | JP 11-50027 A(アキレス株式会社) 1999. 02. 23, 全文(ファミリーなし) | 7 |
| Y | JP 11-71575 A(ニチアス株式会社) 1999. 03. 16, 全文, 第1-2図(ファミリーなし) | 11, 12 |